

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127698

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 53/00  
C08K 5/00

(21)Application number : 07-242476

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 28.08.1995

(72)Inventor : FUKAHORI YOSHIHIDE  
MATSUSE TAKAHIRO  
MASHITA SHIGEHICO  
TOYOSAWA SHINICHI

(30)Priority

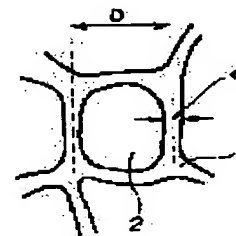
Priority number : 06239614 Priority date : 07.09.1994 Priority country : JP

## (54) POLYMER NETWORK STRUCTURE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymer network structure in which a low-molecular material is held between the skeletons of three-dimensional continuous network made of a specific thermoplastic block copolymer, thus is useful as a gradually releasing material or a cushioning material because it is excellent in gradual release of the low molecular material, low hardness and cushioning properties.

CONSTITUTION: This network structure is obtained by mixing (A) a thermoplastic block copolymer having one or two crystalline ethylene blocks(CEB) on one or both chain ends with (B) a low molecular material such as paraffin oil and holds the component B between the skeletons of the three-dimensional continuous network made of component (A). Preferably, component A is prepared by bonding 5-70wt.% of CEB melting higher than 40° C to one or both chain ends of an amorphous polymer such as amorphous ethylene-butylene copolymer or an amorphous ethylene-butylene-amorphous styrene block copolymer wherein the three-dimensional continuous network skeleton 1 has less than 10 $\mu$ m average skeleton diameter d and less than 80 $\mu$ m average cell diameter D.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The macromolecule network structure object characterized by coming to hold this low-molecular ingredient between the three-dimensions continuation reticulated frames which mix the thermoplastic block copolymer and low-molecular ingredient which have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends, are obtained, and consist of the above-mentioned thermoplastic block copolymer.

[Claim 2] The macromolecule network structure object according to claim 1 with which a crystalline ethylene block is connected with the piece end or both ends of the amorphous polymer section for a thermoplastic block copolymer.

[Claim 3] The macromolecule network structure object according to claim 2 whose amorphous polymer section is an amorphous ethylene-butylene copolymer or the block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene.

[Claim 4] A macromolecule network structure object given in claim 1 whose melting point of 5 - 70 % of the weight and this crystallinity ethylene block section the content of the crystalline ethylene block in a thermoplastic block copolymer is 40 degrees C or more thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The manufacture approach of the macromolecule network structure object according to claim 1 characterized by using and mixing the thermoplastic block copolymer which has a crystalline ethylene block in a piece end or both ends, and a low-molecular ingredient so that the content of this thermoplastic block copolymer may serve as a rate which is 5 - 30 % of the weight.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] A low-molecular ingredient is held between the three-dimensions continuation reticulated frames which consisted of thermoplastic block copolymers which have a crystalline ethylene block at the end, and this invention has the structure where the low-molecular ingredient was enclosed with the porous material, and relates to the macromolecule network structure object used for the application for which itself uses the blot broth of the low-molecular ingredient as [ the charge of a cushioning material etc. ] or, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The giant-molecule blend ingredient of the giant-molecule organic material and low-molecular ingredient which have three-dimensions continuation reticulated skeletal structure is known as shown in the publication-number No. 239256 [ five to ] official report etc. in recent years.

[0003] It is mixed stock which consists of a giant-molecule organic material and a low-molecular organic material, and this giant-molecule blend ingredient is a giant-molecule network structure object with which many properties have been remarkably improved by the low-molecular organic material and the synergistic effect by giant-molecule organic material combination while it compensates the fault of a low-molecular organic material with a giant-molecule organic material, after maintaining the property of a low-molecular organic material by making the giant-molecule organic material of a little component into three-dimensions reticulated skeletal structure.

[0004] For this reason, although it is applicable to a broad application, physical properties are improved further and larger application expansion is called for.

[0005] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and aims at providing a large application with an applicable macromolecule network structure object and its manufacture approach.

[0006]

[Means for Solving the Problem and its Function] the thermoplastic block copolymer which has a crystalline ethylene block in a piece end or both ends as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned object -- as this thermoplastic block copolymer preferably It has a crystalline ethylene block in the piece end or both ends of the amorphous polymer section of an amorphous ethylene-butylene copolymer. The content of a crystalline ethylene block uses that whose melting point is 40 degrees C or more at 5 - 70 % of the weight. By mixing this thermoplastic block copolymer and

a low-molecular ingredient so that this thermoplastic block copolymer may serve as 5 - 30% of the weight of a content. The macromolecule network structure object with which the low-molecular ingredient was enclosed with the three-dimensions reticulated skeletal structure which consisted of thermoplastic block copolymers which have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends is acquired. It is uniform, can enclose a thing wide range as a low-molecular ingredient with sufficient holdout, finds out that it is the large macromolecule network structure object of the application range, and comes to make this invention while this macromolecule network structure object has the dramatically dense cel of a network structure object.

[0007] Therefore, this invention mixes the thermoplastic block copolymer and low-molecular ingredient which have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends, and is obtained. The macromolecule network structure object characterized by coming to hold this low-molecular ingredient between the three-dimensions continuation reticulated frames which consist of the above-mentioned thermoplastic block copolymer, And the manufacture approach of the above-mentioned macromolecule network structure object characterized by using and mixing the thermoplastic block copolymer which has a crystalline ethylene block in a piece end or both ends, and a low-molecular ingredient so that the content of this thermoplastic block copolymer may serve as a rate which is 5 - 30 % of the weight is offered.

[0008] If it explains in more detail about this invention hereafter, the giant-molecule network structure object of this invention will be constituted by the thermoplastic block copolymer with which the three-dimensions continuation reticulated frame object which has internal free passage space has a crystalline ethylene block at the end, and a low-molecular ingredient will be held between this frame.

[0009] This thermoplastic block copolymer needs to have a crystalline ethylene block in a piece end or both ends. If there is no crystalline ethylene block in an end, three-dimensions reticulated skeletal structure of this invention is not formed, but it becomes what cannot carry out configuration maintenance, and the object of this invention cannot be attained. Moreover, as for parts other than this crystalline ethylene block, it is desirable that it is an amorphous polymer, and an amorphous ethylene-butylene copolymer or its block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene is desirable as a polymer of this amorphous part. in addition, the polymerization degree of a thermoplastic block copolymer -- number average molecular weight -- 5000-700000 -- the thing of the range of 80000-500000 is preferably desirable.

[0010] Moreover, 5 - 70% of the weight of the range is desirable still more desirable, and the content of the crystalline ethylene block in a thermoplastic block copolymer is 10 - 60% of the weight of the range most preferably seven to 65% of the weight. Furthermore, as for the melting point ( $T_m$ ) of the crystalline ethylene block section showing the block nature of ethylene, it is desirable to make preferably 40 degrees C or more 60 degrees C or more into 70 degrees C or more still more preferably with a differential scanning calorimetry (DSC).

[0011] As a concrete commercial item of the thermoplastic block copolymer which has such a property, die NARON E6100P of Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. and E4600P grade can be mentioned.

[0012] Furthermore, as for the thermoplastic block copolymer concerning this invention, it is also effective to attach hydrophilic groups, such as a hydroxyl group, and lipophilic groups, such as a nitro group, to denaturalize, and to change the property depending on an application.

[0013] In this invention, it may mix with the above-mentioned thermoplastic block copolymer,

and polymers other than the above-mentioned thermoplastic block copolymer may be used. In addition, as such a polymer For example, the polyethylene and the ethylene-styrene random copolymer which are obtained by carrying out hydrogenation of the block copolymer of polybutadiene and a butadiene-styrene random copolymer, The block copolymer of the polyethylene and polystyrene which are obtained by carrying out hydrogenation of the block copolymer of polybutadiene and polystyrene or the block copolymer of polybutadiene and polystyrene etc. can be mentioned. It can be preferably used in 20 – 80% of the weight of the range ten to 90% of the weight to the above-mentioned thermoplastic block copolymer.

[0014] The three-dimensions continuation reticulated frame which consists of such thermoplastic block copolymers has a microstructure as shown in drawing 1 . In addition, in drawing 1 , the three-dimensions continuation reticulated frame which 1 becomes from the above-mentioned thermoplastic block copolymer, and 2 are internal free passage space, and the low-molecular ingredient later mentioned in this internal free passage space 2 is held. Here, that whose range is 2–50 micrometers is preferably desirable [ the pitch diameter  $d$  of a frame 1 / the range of 1–7 micrometers, and the pitch diameter  $D$  of a cel ] in drawing 1 preferably 80 micrometers or less 10 micrometers or less.

[0015] On the other hand as a low-molecular ingredient held in the above-mentioned internal free passage space, a solid-state or a liquid is sufficient, and various things are usable according to an application. If a low-molecular ingredient is an organic material, the number average molecular weight is less than 20000, and what is 10000 or less and further 5000 or less preferably is good. The following can be illustrated although there is especially no limit as a low-molecular ingredient.

**\*\* Softener :** various objects for rubber, such as a straight-mineral-oil system, a vegetable oil system, and a synthetic system, or the softener for resin. As a straight-mineral-oil system, it is process oil, such as an aroma tick system, a naphthene, and paraffin series, etc. As vegetable oil, they are castor oil, cotton seed oil, linseed oil, oleum rapae, soybean oil, palm oil, coconut oil, peanut oil, haze wax, pineapple oil, olive oil, etc.

**\*\* Plasticizer :** plasticizers for NBR, such as various ester system plasticizers, such as phthalic ester, phthalic-acid \*\* machine ester, an aliphatic series dibasic acid ester, glycol ester, fatty acid ester, phosphoric ester, and stearic acid ester, an epoxy system plasticizer, the other plasticizers for plastics or a phthalate system, a horse mackerel peat system, a sebacate system, a phosphate system, a polyether system, and a polyester system.

**\*\* Tackifier :** various tackifiers, such as cumarone resin, cumarone-indene resin, phenol terpin resin, a petroleum system hydrocarbon, and a rosin derivative (tackifier).

**\*\* Oligomer :** various oligomer, such as crown ether, fluorine-containing oligomer, polybutene, xylene resin, chlorinated rubber, polyethylene wax, petroleum resin, rosin spar varnish, polyalkylene glycol diacrylate, liquid rubber (polybutadiene, styrene-butadiene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, polychloroprene, etc.), silicone system oligomer, and a Polly alpha-olefin.

**\*\* Lubricant :** various lubricant, such as alcoholic system lubricant, such as fatty-acid amide system lubricant, such as fatty-acid system lubricant, such as hydrocarbon system lubricant, such as paraffin and a wax, a higher fatty acid, and hydroxy fatty acid, a fatty-acid amide, and an alkylene screw fatty-acid amide, fatty-acid lower alcohol ester, fatty-acid polyhydric-alcohol ester, fatty alcohol, polyhydric alcohol, polyglycol, and poly glycerol, metallic soap, and mixed stock lubricant.

[0016] In addition, the silicone oil of a latex, an emulsion, liquid crystal, a bitumen constituent,

clay, natural starch, sugar, and also an inorganic system, FOSUFAZEN, etc. can be used. Furthermore, organic solvents, such as dairy products, such as animal oil, such as beef tallow oil, lard, and horse oil, \*\*\*\*, fish oil, honey, fruit juice, chocolate, and yogurt, a hydrocarbon system, a halogenated hydrocarbon system, an alcoholic system, a phenol system, an ether system, an acetal system, a ketone system fatty-acid system, an ester system, a nitride system, and a sulfur compound system, or various drug effect components, a soil conditioner, fertilizer, petroleum, water, a water solution, etc. can be used.

[0017] Furthermore, in this invention, the still more nearly following bulking agents may be blended if needed in addition to the ingredient mentioned above. That is, scale-like inorganic bulking agents, such as clay, diatomaceous earth, carbon black, a silica, talc, a barium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a metallic oxide, a mica, graphite, and an aluminum hydroxide, various kinds of metal powders, chipping, glass powder, ceramic powder, granular thru/or granular thru/or natural or artificial staple fibers of a powdered solid-state bulking agent and other various kinds, such as a powder polymer, continuous glass fibers (for example, straw, hair, glass fiber, a metal fiber, various kinds of other polymer fibers, etc.), etc. can be blended.

[0018] Although the low-molecular ingredient is held between the three-dimensions continuation reticulated frames which consisted of thermoplastic block copolymers (inside of internal free passage space) as mentioned above, as for the giant-molecule network structure object of this invention, it is desirable to form a three-dimensions continuation reticulated frame with the thermoplastic, little possible block copolymer in this case.

[0019] When the amount of A and a low-molecular ingredient is set to B for the amount of the thermoplastic block copolymer which constitutes a three-dimensions continuation reticulated frame here, it is desirable for the weight fraction  $[A/(A+B) \times 100]$  of a thermoplastic block copolymer to be 7 - 25% preferably 5 to 30%.

[0020] The giant-molecule network structure object of this invention can obtain other components if needed [ the thermoplastic block copolymer, the low-molecular ingredient, and if needed ] for the specified quantity which were mentioned above by mixing on the mixed conditions in which this thermoplastic block copolymer can form three-dimensions continuation reticulated skeletal structure.

[0021] Specifically, 300 or more rpm of things which 500 or more rpm mixes as 1000 or more rpm still more preferably is preferably recommended in an agitating speed using high-speed agitators, such as a high shearing-die mixer. When not agitating at a high speed, it is difficult to acquire the uniform three-dimensions continuation reticulated skeletal structure of the thermoplastic block copolymer made into the object by the case where it mixes with a low speed, using a roll, a rotor mold mixer, and a cylinder mold mixer. Moreover, mixed temperature has the preferably desirable range of 100-180 degrees C 90-200 degrees C, and about 10 - 90 minutes of mixing time are preferably good for 5 to 120 minutes.

[0022] Thus, the giant-molecule network structure object acquired has the structure where the low-molecular ingredient mentioned above between the three-dimensions continuation reticulated frames of the thermoplastic block copolymer with which the mesh was got blocked was held, and can control an elastic modulus to the very low range. For this reason, offer of the goods in fields, such as a broad industrial field especially household electric appliances, sporting goods, an industrial device, a precision mechanical equipment, a transport-airplane machine, a building, engineering works, medical care, and leisure, is possible for the macromolecule network structure object of this invention. For example, buffer members, such as supporter material,

such as holddown members, such as a sealant, packing, a gasket, and a grommet, mounting, an electrode holder, and an insulator, a stopper, a cushion, and a bumper, are mentioned as vibration control, damping, and shock absorbing material. Furthermore, it is suitably used as an impact absorber as sporting goods, such as grab, a mitt, a golf club, and a tennis racket, the object for shoes insoles, various toys, audio equipment, an electron and an electrical machinery and apparatus or a bed, a chair especially the medical-application bed that continues the position same for a long time, the bed for - cosmetics for hairdressing, the chair for playgoing, and a charge of car lumber that receives an oscillation further.

[0023] Moreover, it can use also for medical equipment, such as an artificial leg, an artificial limb, a robot, electrode material for electrocardiogram measurement, and low frequency therapy dexterous electrode material. Furthermore, it can use for the tire for ball races etc. as super-low degree-of-hardness rubber at OA machine dexterity, quake-absorbing rubber, a rubber vibration insulator, and a pan. In addition, it can use also for various kinds of molding materials as low degree-of-hardness plastics. Furthermore, since control of bleedoff to the exterior of a low-molecular ingredient is possible, it is used also for the various sustained-release ingredients using bleedoff nature, such as an aromatic, a medical-application agent, and functional material. especially -- OA equipment and cash Consumer Transaction Facility (ATM), such as a paper (thin nerve-like objects other than paper are included) delivery rubber covered roll, for example, a copying machine, and a printer, a money-changing machine, and counting -- it is suitable for various delivery rolls, such as a machine, an automatic vending machine, and a cash dispenser (CD).

[0024]

[Effect of the Invention] A low-molecular ingredient is held between the three-dimensions continuation reticulated frames which consisted of thermoplastic block copolymers which have a crystalline ethylene block at the end, and the giant-molecule network structure object of this invention has the structure where the low-molecular ingredient was enclosed with the porous material, and can use it for a large application -- itself uses the blot broth of the low-molecular ingredient as [ the charge of a cushioning material etc. ] or.

[0025] Moreover, the manufacture approach of this invention can manufacture this structure easily and certainly.

[0026]

[Example] Although an example is shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0027] While using the thing of the melting point ( $T_m$ ) of the number average molecular weight shown in a table 1, the molecular structure, a crystal ethylene content, and the crystalline ethylene block section as a [example of example and comparison] thermoplasticity block copolymer, the thermoplastic block copolymer and the low-molecular ingredient were agitated in the churning conditions shown in this table with a high shearing-die mixer using the low-molecular ingredient shown in this table with the mixing percentage shown in this table, and the macromolecule network structure object was acquired.

[0028] It asked for the pitch diameter of a frame, and the pitch diameter of a cel about the acquired macromolecule network structure object. A result is written together to a table 1.

[0029]

[A table 1]



		実 施 例			
		1	2	3	4
熱可塑性 ブロック 共重合体	数 平 均 分 子 量	$1.5 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$
	分 子 構 造	A	A	B	B
	結晶エチレン (wt%) 含有率	15	15	30	30
	Tm (°C)	100	100	100	100
低 分 子 材 料		(1)	(2)	(1)	(3)
熱可塑性ブロック (wt%) 共重合体混合率		15	15	12	15
攪拌条件	温 度 (°C)	180	180	180	180
	回 転 数 (rpm)	3500	3500	3500	3500
	時 間 (分)	60	60	60	60
骨 格 の 平 均 径 d ( $\mu$ m)		2~3	2~3	3~5	3~5
セ ル の 平 均 径 D ( $\mu$ m)		20	15	20	20

(Note)

\* Molecular structure A : the thermoplastic block copolymer which the crystalline ethylene block connected with the piece end of the block copolymer of an amorphous ethylene-butylene and amorphous styrene.

B: The thermoplastic block copolymer which the crystalline ethylene block connected with the both ends of an amorphous ethylene-butylene copolymer.

\* Low-molecular ingredient (1) : polyisobutylene (2):paraffin oil (3):naphthene oil

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the structure of the three-dimensions continuation reticulated frame concerning this invention.

[Description of Notations]

- 1 Three-Dimensions Continuation Network Structure
- 2 Internal Free Passage Space

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

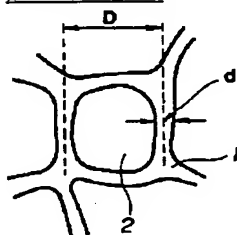
3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USTC)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127698

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/00	LLW			
C 0 8 K 5/00				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

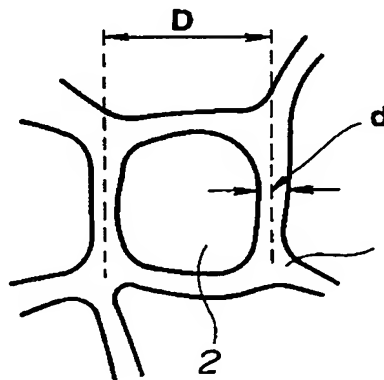
(21) 出願番号	特願平7-242476	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月28日	(72) 発明者	深堀 美英 東京都八王子市散田町2-9-7
(31) 優先権主張番号	特願平6-239614	(72) 発明者	松瀬 貴裕 東京都小平市小川東町3-3-5-209
(32) 優先日	平6(1994)9月7日	(72) 発明者	眞下 成彦 東京都小平市小川東町3-2-6-506
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	豊澤 真一 埼玉県所沢市荒幡1407-15
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 高分子網状構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されてなることを特徴とする高分子網状構造体。

【効果】 本発明の高分子網状構造体は、末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用するなど広い用途に利用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されることを特徴とする高分子網状構造体。

【請求項 2】 熱可塑性ブロック共重合体が、非晶質ポリマー部の片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックが連結されたものである請求項 1 記載の高分子網状構造体。

【請求項 3】 非晶質ポリマー部が非晶質エチレン-ブチレン共重合体又は非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体である請求項 2 記載の高分子網状構造体。

【請求項 4】 熱可塑性ブロック共重合体における結晶性エチレンブロックの含有率が 5～70 重量%、かつ該結晶性エチレンブロック部の融点が 40℃以上である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子網状構造体。

【請求項 5】 片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを該熱可塑性ブロック共重合体の含有量が 5～30 重量%の割合となるように用いて混合することを特徴とする請求項 1 記載の高分子網状構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性エチレンブロックを末端に有する熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用する用途などに利用される高分子網状構造体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、特開平 5-239256 号公報等に示されているように、三次元連続網状骨格構造を有する高分子有機材料と低分子材料との高分子ブレンド材料が知られている。

【0003】この高分子ブレンド材料は、高分子有機材料と低分子有機材料とからなる混合系であり、少量成分の高分子有機材料を三次元網状骨格構造とすることにより、低分子有機材料の特性を維持した上で、低分子有機材料の欠点を高分子有機材料で補うと共に、低分子有機材料及び高分子有機材料配合による相乗効果で諸特性が著しく改善された高分子網状構造体である。

【0004】このため、幅広い用途に応用が可能であるが、更に物性を改良し、より広い用途展開が求められている。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、広い用途に応用が可能な高分子網状構造体及びその

製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体、好ましくはこの熱可塑性ブロック共重合体として、非晶質エチレン-ブチレン共重合体の非晶質ポリマー部の片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有し、結晶性エチレンブロックの含有率が 5～70 重量%で融点が 40℃以上であるものを用い、この熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを該熱可塑性ブロック共重合体が 5～30 重量%の含有量となるように混合することにより、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元網状骨格構造に低分子材料が封入された高分子網状構造体が得られること、この高分子網状構造体は、網状構造体のセルが非常に密であると共に、均一であり、低分子材料として広範囲のものを保持性よく封入することができて、応用範囲の広い高分子網状構造体であることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記熱可塑性ブロック共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されることを特徴とする高分子網状構造体、及び、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを該熱可塑性ブロック共重合体の含有量が 5～30 重量%の割合となるように用いて混合することを特徴とする上記高分子網状構造体の製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の高分子網状構造体は、内部連通空間を有する三次元連続網状骨格体が結晶性エチレンブロックを末端に有する熱可塑性ブロック共重合体により構成され、この骨格間に低分子材料が保持されたものである。

【0009】かかる熱可塑性ブロック共重合体は、片末端又は両末端に結晶性エチレンブロックを有する必要がある。結晶性エチレンブロックが末端にないと、本発明の三次元網状骨格構造を形成せず、形状保持できないものとなり、本発明の目的を達成できない。また、この結晶性エチレンブロック以外の部分は非結晶ポリマーであることが望ましく、この非晶質部分の重合体としては、非晶質エチレン-ブチレン共重合体又は非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体が好ましい。なお、熱可塑性ブロック共重合体の重合度は、数平均分子量が 5000～70000、好ましくは 8000～50000 の範囲のものが望ましい。

【0010】また、熱可塑性ブロック共重合体中における結晶性エチレンブロックの含有量は、5～70 重量%

の範囲が好ましく、更に好ましくは7～65重量%、最も好ましくは10～60重量%の範囲である。更に、エチレンのブロック性を表す結晶性エチレンブロック部の融点(T<sub>m</sub>)は、示差走査熱量測定法(DSC)で40℃以上、好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上とすることが望ましい。

【0011】このような特性を有する熱可塑性ブロック共重合体の具体的な市販品として、日本合成ゴム株式会社のダイナロンE6100P、E4600P等を挙げることができる。

【0012】更に、本発明にかかる熱可塑性ブロック共重合体は、例えば水酸基などの親水基や、ニトロ基等の親油基をつけて変性し、その特性を変えることも用途によっては有効である。

【0013】なお、本発明においては、上記熱可塑性ブロック共重合体以外の重合体を上記熱可塑性ブロック共重合体と混合して用いてもよく、このような重合体としては、例えば、ポリブタジエンとブタジエン-スチレンランダム共重合体とのブロック共重合体を水添して得られるポリエチレンとエチレン-スチレンランダム共重合体、ポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体、或いはポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体を水添して得られるポリエチレンとポリスチレンとのブロック共重合体等を挙げることができ、上記熱可塑性ブロック共重合体に対して10～90重量%、好ましくは20～80重量%の範囲で使用することができる。

【0014】このような熱可塑性ブロック共重合体から構成される三次元連続網状骨格は、図1に示すようなミクロ構造を有する。なお、図1において、1は上記熱可塑性ブロック共重合体からなる三次元連続網状骨格、2は内部連通空間であり、この内部連通空間2内に後述する低分子材料が保持される。ここで、図1において、骨格1の平均径dは10μm以下、好ましくは1～7μmの範囲、またセルの平均径Dは80μm以下、好ましくは2～50μmの範囲であるものが望ましい。

【0015】一方、上記内部連通空間内に保持される低分子材料としては、固体でも液体でもよく、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は20000未満であり、好ましくは10000以下、更に5000以下であるものがよい。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

①軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系などの各種ゴム用、或いは樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油など。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、菜種油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油など。

②可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、

脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、その他プラスチック用可塑剤、又はフタレート系、アジベート系、セバケート系、フォスフェート系、ポリエーテル系、ポリエステル系などのNBR用可塑剤。

③粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノールテルピン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイヤー）。

④オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ポリクロロブレン等）、シリコン系オリゴマー、ポリ-α-オレフィン等の各種オリゴマー。

⑤滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹸、混合系滑剤等の各種滑剤。

【0016】その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコンオイル、フォスファゼン等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルトなどの乳製品、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、あるいは種々の薬効成分、土壤改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液なども用いることができる。

【0017】更に、本発明においては、上述した材料以外に、必要に応じて更に、次のような充填剤を配合してもよい。即ち、クレイ、珪藻土、カーボンブラック、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填剤、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミック粉、粒状乃至粉末ポリマー等の粒状乃至粉末状固体充填剤、その他各種の天然又は人工の短繊維、長繊維（例えば、わら、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等）などを配合することができる。

【0018】本発明の高分子網状構造体は、上述したように熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に低分子材料が保持されているものであるが、この場合、できる限り少量の熱可

塑性ブロック共重合体によって三次元連続網状骨格を形成することが望ましい。

【0019】ここで、三次元連続網状骨格を構成する熱可塑性ブロック共重合体の量をA、低分子材料の量をBとしたとき、熱可塑性ブロック共重合体の重量分率 $\left[\frac{A}{A+B} \times 100\right]$ が、5～30%、好ましくは7～25%であることが望ましい。

【0020】本発明の高分子網状構造体は、上述した所定量の熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料及び必要に応じてその他の成分を、該熱可塑性ブロック共重合体

が三次元連続網状骨格構造を形成しうる混合条件にて混合することにより得ることができる。  
【0021】具体的には、高剪断型混合機などの高速攪拌機を用い、攪拌速度を300rpm以上、好ましくは500rpm以上、更に好ましくは1000rpm以上として混合することが推奨される。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合した場合は、目的とする熱可塑性ブロック共重合体の均一な三次元連続網状骨格構造を得ることは困難である。また、混合温度は90

～200℃、好ましくは100～180℃の範囲が望ましく、混合時間は5～120分、好ましくは10～90分程度がよい。  
【0022】このようにして得られる高分子網状構造体は、網目の詰まった熱可塑性ブロック共重合体の三次元連続網状骨格間に上述した低分子材料が保持された構造を有し、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができる。このため本発明の高分子網状構造体は幅広い産業分野、特に家電、スポーツ用品、産業機器、精密機器、輸送機器、建築、土木、医療、レジャー等の分野における商品の提供が可能である。例えば、防振・制振・緩衝材として、シール材、パッキング、ガスケット、グロメット等の固定部材、マウント、ホルダー、インシュレーター等の支持部材、ストッパー、クッション、バンパー等の緩衝部材が挙げられる。更に、衝撃吸収材としてグラブ、ミット、ゴルフクラブ、テニスラケット等のスポーツ用品、靴中底用、各種玩具、オーディオ機器、電子・電気機器、あるいはベッド、椅子、特に長時間同じ姿勢を続ける医療用ベッド、理容用・美容用

として好適に用いられる。

【0023】また、義足、義手、ロボット、心電図測定用電極材、低周波治療器用電極材などの医療機器にも用いることができる。更に、超低硬度ゴムとしてOA機器用、免震ゴム、防振ゴム、さらにはレース用タイヤなどにも用いることができる。その他、低硬度プラスチックとして各種の成形材料にも用いることができる。更に、低分子材料の外部への放出のコントロールが可能であるため、芳香剤、医療用剤、機能材などの放出性を利用した各種徐放性材料にも用いられる。特に、紙（紙以外の薄葉体状物を含む）送りゴムロール、例えば複写機、プリンター等のOA機器や現金自動取引装置（ATM）、両替機、計数機、自動販売機、キャッシュディスペンサー（CD）等の各種送りロールに適している。

【0024】

【発明の効果】本発明の高分子網状構造体は、末端に結晶性エチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用するなど広い用途に利用することができる。

【0025】また、本発明の製造方法は、かかる構造体を容易かつ確実に製造することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0027】【実施例、比較例】熱可塑性ブロック共重合体として、表1に示した数平均分子量、分子構造、結晶エチレン含有量、結晶性エチレンブロック部の融点（Tm）のものを用いると共に、同表に示す低分子材料を用い、熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを同表に示す混合率で高剪断型混合機により同表に示す攪拌条件において攪拌して高分子網状構造体を得た。

【0028】得られた高分子網状構造体について、骨格の平均径とセルの平均径を求めた。結果を表1に併記する。

【0029】

【表1】



		実 施 例			
		1	2	3	4
熱可塑性 ブロック 共重合体	数 平 均 分 子 量	$1.5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$
	分 子 構 造	A	A	B	B
	結晶エチレン (wt%) 含有率	15	15	30	30
	Tm (°C)	100	100	100	100
低 分 子 材 料		(1)	(2)	(1)	(3)
熱可塑性ブロック (wt%) 共重合体混合率		15	15	12	15
攪拌条件	温 度 (°C)	180	180	180	180
	回 転 数 (rpm)	3500	3500	3500	3500
	時 間 (分)	60	60	60	60
骨 格 の 平 均 径 d ( $\mu$ m)		2~3	2~3	3~5	3~5
セ ル の 平 均 径 D ( $\mu$ m)		20	15	20	20

(注)

\*分子構造

A：非晶質エチレン-ブチレンと非晶質スチレンとのブロック共重合体の片末端に結晶性エチレンブロックが連結した熱可塑性ブロック共重合体。

B：非晶質エチレン-ブチレン共重合体の両末端に結晶性エチレンブロックが連結した熱可塑性ブロック共重合体。

\*低分子材料

\* (1)：ポリイソブチレン

(2)：パラフィン油

(3)：ナフテン油

【図面の簡単な説明】

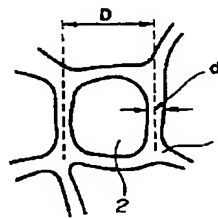
【図1】本発明にかかる三次元連続網状骨格の構造を示す概略図である。

【符号の説明】

1 三次元連続網状構造

\* 2 内部連通空間

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)